

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra energetiky

Návrh systému vážení pro pilotní pyrolýzní jednotku na zpracování
organických paliv

Design of the Weighing System for Pilot Pyrolysis Unit for
Processing Organic Fuels

Student:

Bc. Jan Kíelar

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Petr Pavlík

2016

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval všem, kteří mi pomohli během vypracovávání mé diplomové práce i s její následnou realizací. Velice děkuji svému vedoucímu práce Ing. Petru Pavlíkovi, který mi vždy dokázal poradit a pomoci. Dále děkuji Bc. Ondřejovi Humpolcovi a kolektivu z TCO Vítkovice za pomoc při realizaci zařízení i za rady.

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Jan Kielar**
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 2302T006 Energetické stroje a zařízení
Téma: **Návrh systému vážení pro pilotní pyrolýzní jednotku na zpracování organických paliv**
Design of the Weighing System for Pilot Pyrolysis Unit for Processing Organic Fuels

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Vypracujte návrh systému vážení hmotnostního úbytku vsázky pro pilotní pyrolýzní jednotku. Proved'te technický rozbor možností řešení a zpracujte shrnutí možností vážení pyrolýzního reaktoru. Proved'te konstrukční řešení navrženého systému. V rámci práce vypracujte:

1. Na základě rešerše zpracujte souhrnné informace o pyrolýzním procesu.
2. Zhodnoťte a uveďte metody, systémy a zařízení pro detekci úbytku hmotnosti.
3. Navrhněte koncepci vážení úbytku hmotnosti testovaného paliva pro danou pilotní jednotku.
4. Proved'te konstrukční návrh řešení a ekonomické zhodnocení navrhované koncepce.
5. Vypracování výkresové dokumentace navrhovaného řešení.

Seznam doporučené odborné literatury:

SCHOLZ, R.; BECKMANN, M.; SCHULENBERG, F. Abfallbehandlung in termischen Verfahren: Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens und Anlagenkonzepte. 1. Aufl. – Stuttgart B.G. Teubner, 2001 460 s. ISBN 3-519-00402-X.

KEPÁK, F. Energetické využití odpadů – pyrolýza a zplyňování, Energetika, 53, 2003.

OBROUČKA, K.: Termické odstraňování a energetické využívání odpadů, 1. Vydání Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2001, 140 s. ISBN 80-248-0009-8.

JUCHELKOVÁ, D.: Likvidace a využití odpadů. Skripta VŠB, Ostrava: VŠB – TU Ostrava, 2000, 73 s. ISBN 80-7078-747-3.

ČÍŽKOVÁ, A. Možnosti využití pyrolýzy v oblasti nakládání s komunálním odpadem, Disertační práce, HGF, VŠB, 2011.

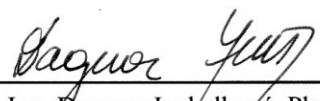
BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis. Academic press, 2010, 552 p. ISBN 97-800809616-20.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

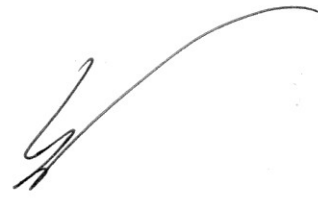
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Pavlík**

Datum zadání: 31.10.2015

Datum odevzdání: 16.05.2016


prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D.
vedoucí katedry

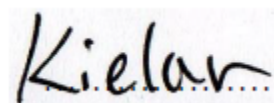



doc. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.
děkan fakulty

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne: 15. 5. 2016

A handwritten signature in black ink, reading "Kielar", written over a horizontal dotted line.

Podpis studenta

Prohlašuji, že

☐ jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.

☐ беру на вѣдомі, же Высoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).

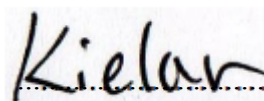
☐ souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.

☐ bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.

☐ bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

☐ беру на вѣдомі, же оdevздáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

;V Ostravě: 15. 5. 2016



podpis

Jméno a příjmení autora práce: Jan Kielar

Adresa trvalého pobytu autora práce: Ostrava, Poruba

Moyzesova č. p. 1388/1

Anotace Diplomové Práce

KIELAR, J. Návrh systému vážení pro pilotní pyrolýzní jednotku na zpracování organických paliv: Diplomová práce. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky, 2016, 41 s. Vedoucí práce: Ing. Petr Pavlík

Diplomová práce se zabývá volbou a realizací vhodné metody měření hmotnostního úbytku na pilotní pyrolýzní jednotce umístěné v Ostravě Vítkovicích (TCO). V úvodu se věnuje problematice termogravimetrických vlastností pyrolyzovaného materiálu. Práce obsahuje popis pyrolýzy a termogravimetrie, seznámením s pilotní jednotkou a možnostmi realizace měření hmotnostního úbytku. Při volbě vhodného systému měření se práce zaměřuje především přesnost, opakovatelnost, jednoduchost implementace do stávajícího zařízení a náklady na realizaci úprav. Závěr je věnován možnostmi využití jednotky do budoucna.

Annotation of Master Thesis

KIELAR, J. Design of the Weighing System for Pilot Pyrolysis Unit for Processing Organic Fuels: Master Thesis .Ostrava: VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Energy, 2016, 41 p. Thesis head: Ing. Petr Pavlík

Master thesis revolves around choosing and executing the right method of measuring the weight loss at the pyrolysis unit situated in Ostrava Vítkovice (TCO). In the preamble it is focused on thermogravimetric properties of pyrolysed material. Thesis contains thermogravimetry and pyrolysis description, familiarising with pilot unit and weight loss measuring possibilities. Issue of choosing the right measuring system is mainly directed to accuracy, repeatability, implementation to the current mechanism and modifications realization costs. The conclusion involves future possibilities of using the unit.

Obsah

1. Úvod.....	10
2.1. Rozdělení pyrolýzy	12
2.1.1. Torefakce	12
2.1.2. Rozdělení podle teploty procesu	12
2.1.3. Rychlá pyrolýza	13
2.1.4. Pomalá Pyrolýza	13
2. 2. Seznam pyrolýzních jednotek ve světě	13
2.3. Historie pyrolýzy	15
3. Termogravimetrie	17
3.1. Přístrojové vybavení	17
3.2. Popis termogravimetrické křivky	18
3.3 Příklady průběhů TG křivek	19
3.4 Využití termogravimetrie při pyrolýze	22
4. Pilotní pyrolýzní jednotka	23
4.1 Popis experimentálního zařízení	23
4.1.1 Vybavení analyzátorovny	24
4.2 Průběh test.....	25
6. Návrh systému měření	29
6.1. Návrh kompenzačního členu	29
6.2. Silové poměry	30
6.2 Skutečné silové poměry	31
6.3 Výpočet hmotnostního úbytku	32
6.5 Kalibrace	33
7. Ekonomické zhodnocení	35
9. Použitá literatura	37
10. Seznam obrázků a grafů	40
11. Seznam tabulek	40
12. Seznam příloh	41

Použité symboly a značky

Fyzikální veličiny

Značka	Jednotka	Popis
$\%_{\text{hm}}$	[%]	Hmotnostní procento
Δl	[m]	Změna délky pružiny
$\Delta m_{(T)}$	[kg]	Hmotnostní úbytek v závislosti na teplotě T
a	[m]	Rameno síly F_{1B}
F	[N]	Síla
F_{1A}	[N]	Síla na tenzometru T1
F_{1B}	[N]	Síla na tenzometru T3
F_{2A}	[N]	Síla na tenzometru T2
g	[m/s ²]	Gravitační zrychlení
G	[N]	Tíha
k	[N/m]	Tuhost pružiny
m	[kg, t]	Hmotnost
$m_{(T)}$	[kg]	Hmotnost v závislosti na teplotě T
m_0	[kg]	Hmotnost v čase 0
m_s	[kg]	Hmotnost bez vsázky
m_T	[kg]	Hmotnost při teplotě T
m_v	[kg]	Hmotnost navážky
m_z	[kg]	Hmotnost tuhého zbytku
p	[Mpa]	Tlak
Q_i^r	[MJ/kg]	výhřevnost
T	[°C]	teplota
t	[s, h, min]	Čas
X, Y, Z	[1]	Parametr
x_1	[m]	Rameno síly G
x_2	[m]	Rameno síly F_{2A}
x_3	[m]	Rameno síly F_{1A}
Y	[1]	Parametr
Z	[1]	Parametr
ρ	[kg/m ³]	Hustota

Zkratky

Zkratka	Popis
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČR	Česká republika
DTG	Derivační termogravimetrická analýza
Kč	Koruna česká
PC	Osobní počítač
PLC	Programovatelný logický automat
SKO	Spalitelný komunální odpad
SRN	Spolková republika Německo
T1,2,3	Tenzometry 1,2,3
TG	Termogravimetrická analýza
TOC	Celkový organický uhlík
TCO	Technologické centrum Ostrava
USA	Spojené státy americké
VB	Velká Británie

1. Úvod

V současnosti území ČR téměř 85 % komunálního odpadu končí bez jakéhokoli energetického využití na skládkách. Při tom se svou průměrnou výhřevností v rozmezí 7,5 až 10,5 MJ/kg by mohl nahradit část primárních energetických zdrojů, buď přímo jako palivo ve spalovnách, nebo jako surovina pro výrobu paliva a dalších produktů např. v pyrolýze. [1]

Na skládky bude od roku 2024 zakázáno ukládat směsný komunální odpad a recyklovatelné a využitelné odpady. Proto bude nutné nějakým způsobem tento odpad zlikvidovat např. pomocí pyrolýzní jednotky např. PYROMATIC 250.[2,3]

Jednotka PYROMATIC 250 je zařízení určené pro výzkum a vývoj v oblasti pyrolýzního zpracování odpadních materiálů. Je schopna zpracovat až 250 kg/h (záleží na vlastnostech materiálu) vsázky. [25]

Abychom byly schopni účelně zpracovat materiál v pyrolýzní jednotce, tak musíme znát nejen vlastnosti a množství výstupních a výstupních produktů, ale také procesní parametry jako je teplota a tlak, doba zdržení materiálu v retortě, granulometrie, atd. Tyto parametry je nezbytné stanovit s ohledem na požadovanou výtěžnost jednotlivých produktů a ekonomiku celého procesu. Pro prvotní testy za účelem určení optimálních parametrů pro pyrolýzní zpracování daného materiálu je využívána pilotní pyrolýzní jednotky. Díky ní se stanoví mimo jiné vhodná teplota procesu a doba zdržení v závislosti na výtěžnosti.

Měření hmotnostního úbytku je důležité aby jsme byly schopni stanovit, kdy se přestane vyvíjet plyn resp. kapalina ze vsázky, abychom zbytečně nedodávali energii a přitom žádnou v produktech nezískaly. Tuto teplotu zjistíme pomocí měření změny hmotnostního úbytku, když bude nulová tak proces můžeme ukončit. Díky přesnějšímu měření ušetříme primární energetické zdroje (zemní plyn), kterými se ohřívá vstupní materiál u velké jednotky.

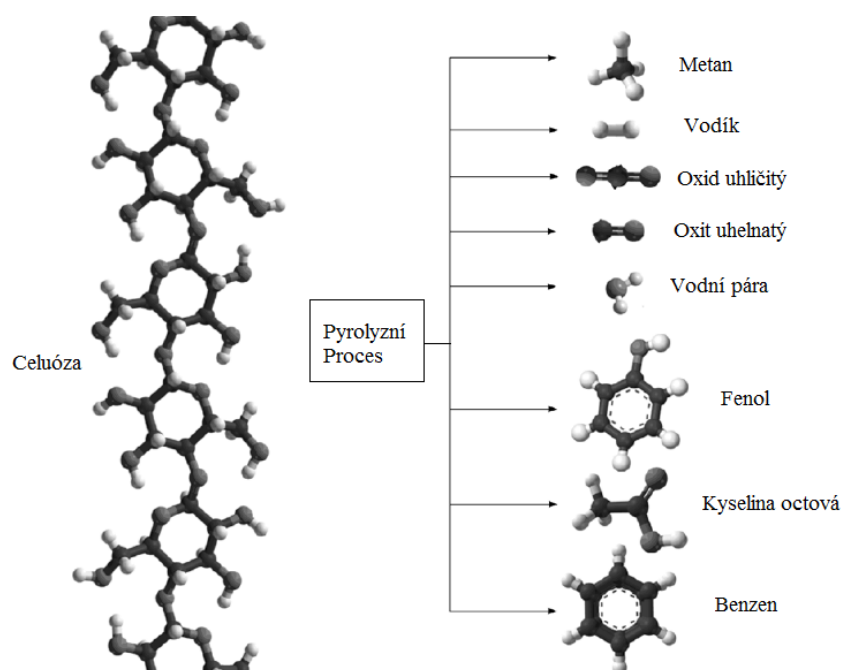
Doba zdržení materiálu v pyrolýzní jednotce v současnosti stanovujeme na základě získaných provozních zkušeností a dle dat v odborné literatuře. Stanovení konečné doby ohřevu podle vývinu plynu je velice nepřesné, a proto bude stanovení podle změny hmotnostního úbytku znamenat značné zpřesnění měření.

2. Pyrolýza

Pyrolýza je fyzikálně-chemický děj, který probíhá za teplot překračující mez termické stability látek. Pyrolýza bez okysličovadla což znamená, že v procesu není přítomen žádný kyslík, resp. vzduch nebo vodní páru. Teploty za, kterých probíhá, probíhají v rozmezí 400 až 900°C.

Produktem pyrolýzy jsou tři výsledné frakce: kapalná, plynná a pevný zbytek. Následné využití produktů závisí na jejich vlastnostech. Mohou být využity přímo v procesu za účelem snížení energetických vstupů (nahřívání reaktoru pyrolýzním plynem), v jiném zařízení (kogenerační jednotka), nebo případně přepracovány na kvalitnější palivo (rafinace kapaliny).

Procesy, které probíhají při pyrolýze, můžeme rozdělit podle teplot do tří teplotních intervalů. Při teplotách do cca 200°C dochází k sušení materiálu. Od 200 až 500°C probíhá proces tzv. suché destilace, kdy se makromolekulární struktury vlivem překročení termické stability štěpí na kratší řetězce, toto je znázorněno v Obr. 2.1 - proces dekompozice celulózy. Látka se rozkládá na: plynnou, kapalnou a tuhou fázi. Kapalnou fázi dále dělíme na: olej a pyrolýzní vodu. [4,5,7]



Obr. 2.1 Dekompozice celulózy během pyrolýzního procesu. [7]

2.1. Rozdělení pyrolýzy

Pyrolýzu, můžeme rozdělit podle teplot: nízko, středně a vysoko teplotní. Proces lze dále rozdělit dle na rychlosti ohřevu (doby setrvání vsázky v reaktoru) na: rychlou a pomalou. Procesní parametry zásadně ovlivňují výtěžnost a kvalitu výsledných produktů pyrolýzy. [5,6]

2.1.1. Torefikace

Torefakce, nebo torifikace, je příbuzná metoda pyrolýze, probíhá při teplotách okolo 230 až 340 °C. V současné době slouží především k zpracování biomasy. Ta se poté nejčastěji používá k výrobě peletek. Dřevní pelety díky torefakci zlepšují některé své vlastnosti, jako například: větší výhřevnost, větší hustotu energie a tvarovou stálost, ta je spojená s jejich hydrofobností. Při zpracování ztrácí zhruba 10% energie, která je naakumulována především v prchavé hořlavině. Pro srovnání v Tab. 2.1 je uvedeno srovnání torefikovaných a dřevěných pelet spolu s hnědým uhlím. [10]

Tab. 2.1 Porovnání některých vlastností paliv (torefikované a dřevěné pelety, uhlí) [10]

	Výhřevnost [MJ/kg]	Hustota [kg/m ³]	Obsah popela [% _{hm}]	Obsah síry [% _{hm}]	Nenasákavost	CO ₂ neutralita
Torrefikované pelety	22 - 26	< 800	< 2	< 0,1	ano	ano
Dřevěné pelety	16 - 19	< 600	< 2	< 0,1	ne	ano
Hnědé uhlí	17 - 19	< 800	8-16	4-10	ano	ne

2.1.2. Rozdělení podle teploty procesu

Pyrolýzu nejčastěji podle teplot rozdělujeme do tří skupin a to na:

- nízkoteplotní do 500 °C
- středoteplotní od 500 do 800 °C
- vysokoteplotní od 800 °C

Teplota procesu je nejdůležitější parametr ovlivňující výsledné produkty. Obecně můžeme říct, že čím vyšší je teplota tím více se rozštěpí makromolekulární látky. Navíc s rostoucí teplotou se zmenšuje množství tuhého zbytku a kapaliny, ze kterých se stává rozštěpením plyn. [7,11,12]

2.1.3. Rychlá pyrolýza

Při rychlé pyrolýze jsou, rychle odvedeny prchavé produkty z reaktoru a probíhá při teplotách okolo 450 – 900 °C. Z materiálu vsázky vznikne zhruba 60 až 70%_{hm} kapaliny. Dělí se na: rychlou, při které je doba setrvání méně než 2 s, bleskovou, doba setrvání v reaktoru je méně než 1 s a ultra-rychlou, kdy částice setrvá při dané teplotě méně než 0,5 s. V současnosti se jako vsázka nejvíce využívá fytohmota. Výhodou je že výsledný olej je vysoce kvalitní s výhřevností zhruba 16 MJ/kg (obsahuje až 20%_{hm} vody). Po úpravě je vhodný pro spalování (elektrárny, teplárny), jako palivo pro vznětové motory a spalovací turbíny (kogenerační jednotky). [6,7]

2.1.4. Pomalá Pyrolýza

Můžeme ji rozdělit na karbonizaci a konveční pyrolýzu. Karbonizace (zuhelnatění) je nestarší formou pyrolýzy. Vsázka je velice pomalu zahřívána až na teplotu okolo 400°C. Produktem je především tuhý zbytek, Doba setrvání se pohybuje v řádech dnů. Výsledný produkt má výhřevnost okolo 30 MJ/kg a slouží jako pevné palivo (dřevěné uhlí).

Konveční pyrolýza probíhá při teplotách kolem 600°C. Rychlost růstu teploty je vyšší než u karbonizace. Výstupní produkty jsou plyn, kapalina, a pevný zbytek. Doba zdržení produktů je 5 - 30 min. [7,8]

2. 2. Seznam pyrolýzních jednotek ve světě

Pro přehled je v Tab. 2.2 uveden seznam pyrolýzních jednotek ve světě.

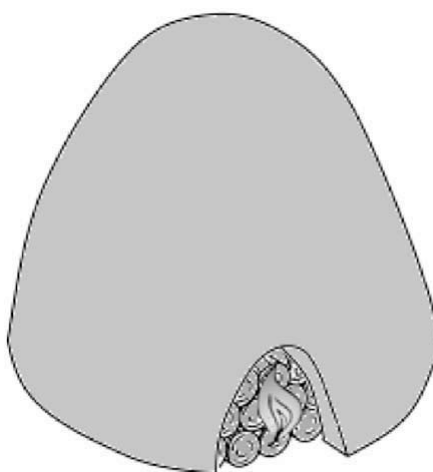
Tab. 2.2 Seznam pyrolýzních jednotek ve světě. [8]

Typ	Země	Spotřeba paliva	Druh odpadu	Produkty
Carbo -V	Freiberg, SRN	1500 kg/h	biomasa	bionafta
BTG Biomass technology group	Malajsie/ Holandsko	1000 kg/h / 500 kg/h	kokosová hmota/ biomasa	bioolej
S-B-V, Siemens KWU	Ulm-Wiebling, SRN	200 kg/h	SKO	energie

Typ	Země	Spotřeba paliva	Druh odpadu	Produkty
Kobe -Stell	Japonsko	200 kg/h	pneumatiky	plyn
HAAM technologie	SRN	11 t/h	odpadní biomasa	plyn, uhlík
Fuji	Aioi, Japonsko	500 kg/h	plasty	palivo
RTP (Rapid thermal process)	USA/Kanada	4000 kg/h	odpadní dřevo	kapalné palivo
Welman International	VB	250 kg/h	biomasa	bio-diesel, glycerol
Hamburg postup	Ingolstat, SRN	500 kg/h	odpadní plasty	pyrolýzní olej, plyn, saze
Voest Alpine	Linec, Rakousko	650 kg/h	vybrané druhy odpadů	plyn, pára
Master-12, Maxi-09, MINI-05	Meinerzhagen, SRN	2000 kg/h	pneumatiky, kabely, plasty	elek.energie, teplo
Karbotech	ČR		odpadní biomasa	ohřev jednotky biouhlik
Bal-Pal Systém	USA	*	organický odpad	horký plyn, zbytkový uhlík
Babcock	SRN		SKO, kaly z ČOV	plyn
Technologie BTO	SRN	*	dřevní odpady	pyrolýzní olej
COED	*	*	uhlí	syntetická ropa, výroba vodíku
DAL systém	*	2 t/h		
Proces Ebara	Japonsko	4000kg/h.	odpadní materiály SKO, plasty	energie
Technologie BioTherm	Kanada	4 - 8 t/h	dřevní piliny	elektrická energie

2.3. Historie pyrolýzy

Nejstarší formou pyrolýzy je výroba dřevěného uhlí pomocí karbonizace v milířích. Obr. 2.2. Milíř je „reaktor“ ve tvaru homole o průměru podstavy cca 6 – 8 m. Je postaven z navršeného dříví a mezery vyplněny drobnými klacíky. Vše je překryto vrstvou drnů a jílu, aby se zamezilo přístupu vzduchu. Poté se zapálí od spodu. Dřevěné uhlí se tímto způsobem vyrábí zhruba již od 500 let př. n. l. Dnes produkci převzali především kovové karbonizéry. Takto vyrobené uhlí se v historii používalo především v: sklářství, hutích, kovářství a pro výrobu černého střelného prachu. Od dřevěného uhlí se postupně začalo v průmyslu upouštět a to po začátku využívání černého resp. hnědého uhlí. [7,15]



Obr. 2.2 Milíř v částečném řezu pro výrobu dřevěného uhlí. [7]

Od 20. let 20. století se průmyslově začalo používat hnědé uhlí k výrobě syntetického paliva pro spalovací motory, pomocí Fischer - Tropšovy syntézy. Právě vstupní materiál byl vyroben z uhlí pomocí pyrolýzy. Na území ČR například v lokalitě Záluží u Mostu (rafinerie v Litvínově). Rozmach této metody byl především během 2. světové války. [10]

Výstavba technologie v Záluží začala v roce 1939. Závod byl vybaven poměrně složitým komplexním zařízením na zpracování uhlí. Jednotlivé procesy na sebe těsně navazovali a výsledné produkty z jednotlivých procesů sloužily jako vstupní surovina do dalších. Provoz byl zaměřen na výrobu: motorových paliv, svítiplynu a vodíku. Jako vstupní materiál, bylo použito mechanicky zpracované hnědé uhlí, ze kterého se následně nízkoteplotní karbonizací získávala kapalina. Ta byla v koloně následně rozdělena na jednotlivé frakce: těžký a lehký dehet, střední olej, fenolovou vodu a benzin. Benzin se získával vypírkou v olejových pračkách. [10]

Fischer-Tropschova syntéza je katalytický proces, při kterém se z CO, H₂ popř. CH₄ za tlaků v desítkách MPa a v teplotním rozmezí 150 – 300 °C získávají různé kapalné uhlovodíky. Vzájemný poměr CO/H₂ bývá okolo 1,8 - 2,1. Jako katalyzátor je použito železo, kobalt, nebo ruthenium. Takto získané uhlovodíky slouží jako náhrada ropy. V současnosti se tato technologie příliš nepoužívá díky nízké ceně ropy. Tato technologie by byla vhodná pro odlehlá naleziště zemního plynu kvůli snížení nákladů na transport. [13,14]

3. Termogravimetrie

Jedná se o základní termickou analýzu, kde se sleduje změna hmotnosti v závislosti na teplotě nebo na čase. Podstatou metody je zaznamenávání procesů spojených se změnou hmotnosti. Výstupem analýzy je termogravimetrická křivka (TG křivka), která znázorňuje změnu hmotnosti v závislosti na teplotě ($\Delta m = f(T)$), nebo na čase ($\Delta m = f(t)$). Hmotnost analyzovaného vzorku je v řádech miligramů až gramů. Obecně se používá k identifikaci probíhajících dějů (kvalitativní hodnocení) nebo zjištění příslušných změn (kvantitativní hodnocení).

Derivační termogravimetrická analýza (DTG) je odvozena od termogravimetrie, ale sleduje rychlost hmotnostní změny na teplotě ($T = f\left(\frac{dm}{dt}\right)$). Metoda nachází uplatnění tam, kde, jsou změny hmotnosti málo zřetelné, také pro odlišení těsně následujících efektů a přesnější určení jejich začátku. DTG křivky potřebujeme stejné přístrojové vybavení jako je tomu u TG křivky, často se obě křivky stanovují zároveň. Oblast termické stability meziprodukt a studovaných látek se na křivce projeví jako rovnoběžky s osou teploty. Výsledná křivka neobsahuje tzv. plata a zlomy jako u TG, ale píky. [16,17,18,19]

3.1. Přístrojové vybavení

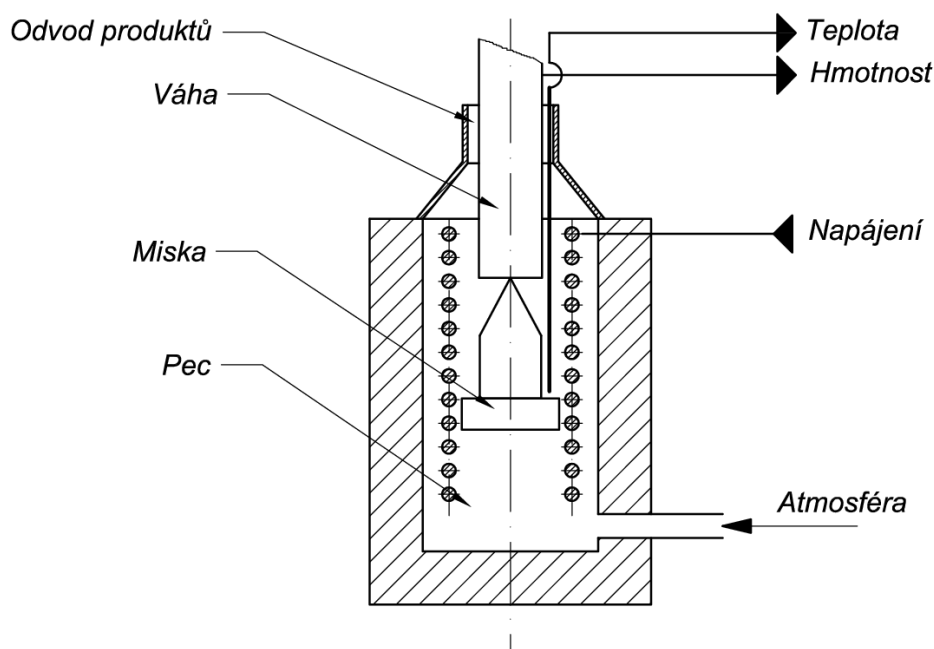
Termogravimetr, jehož schéma se nachází na Obr. 3.1, se skládá ze dvou základních částí - váha a elektricky vyhřívané pece. Váha může být buď v provedení horizontálním, nebo vertikálním viz Obr. 3.1. Váha obvykle váží s předností na 1 μg . V přístroji je umístěn vzorek do misky, která bývá nejistěji vyroben z platiny, keramiky, nebo hliníku.

Volba materiálu misky je důležitá, neboť v určitých případech může dojít k ovlivnění výsledků měření. Vhodná je volba inertních materiálů, jako je například: keramika, nebo safír. Platina by mohla vstupovat do procesu jako katalyzátor, který by mohl probíhající děje urychlit, popř. by platina mohl s jinými kovy tvořit slitiny. Na druhou stranu má platina výrazně vyšší tepelnou vodivost, ta je důležitá pro simultánní TG a DTA analýzu.

Atmosféra, ve které probíhá TG, může být buď statická, nebo dynamická. Při statické kolem vzorku neproudí žádný plyn a již od začátku analýzy je okolní prostředí tvořeno daným plynem nebo jeho směsí. V průběhu měření se zvyšuje podíl plynných produktů. Dynamická atmosféra je tvořena směsí, nebo plynem, který proudí v daném množství okolo vzorku. Dále se dělí na oxidační (vzduch), redukční (vodík) a inertní

(dusík, argon). Dynamická metoda je vhodnější především kvůli omezení kondenzace produktů v reaktoru. Ty by znečišťovaly pec a jsou často velice korozivní.

Růst teploty se řídí teplotním programem/režimem, který může být lineární, nebo více krokový kombinující ohřev, chladnutí a izotermální. Rychlost teplotního růstu ovlivňuje tvar výsledné TG křivky. [18,19]



Obr. 3.1 Schéma termogravimetru

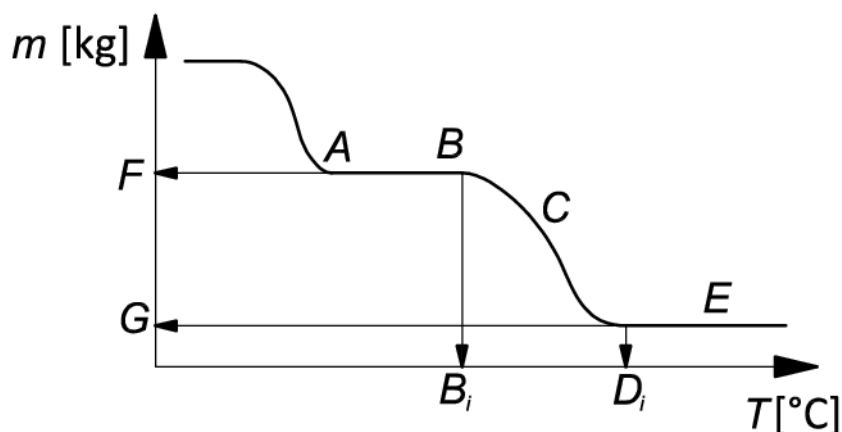
3.2. Popis termogravimetrické křivky

Svislá osa TG křivky zaznamenává hmotnost (kg), nebo hmotnost tuhého zbytku k původní hmotnosti navážky ($\%o_{hm}$), vodorovná zase teplotu, nebo čas. V takovém to grafu můžeme pozorovat různé termické děje, jako jsou: sušení, desorpce, oxidační rozklad, termický rozklad, nárůst hmotnosti vlivem oxidace, atd...

Tyto jevy můžeme rozdělit na:

- bez změny hmotnosti (tání...)
- se změnou hmotnosti (nárůst, nebo úbytek)
- s částečnou změnou hmotnosti (sušení...)
- úplný úbytek hmotnosti (odpaření, oxidace...)

Změny hmotnosti se projevují, jako zlomy (B-C-D) mezi jednotlivými zlomy se vyskytují oblasti termické stability, ty se nazývají plata (A-B), zde dochází pouze k růstu teploty. Na Obr. 3.2 se nachází výsledná TG křivka, kde je: A-B plato, B-C-D zlom, C inflexní bod, F-G hmotnostní úbytek, B_i - D_i přírůstek teploty



Obr. 3.2 Termogravimetrická křivka se dvěma zlomy.[18]

Tvar TG křivky do značné míry ovlivňuje i množství vzorku a jeho granulometrie. Velké množství vzorku způsobuje jeho nerovnoměrný ohřev, z tohoto důvodu nejsou jednotlivé jevy zřetelné viz obr. 3.7. Velké částice zase zvyšují teploty reakcí, obecně platí, že jemně nadrcená pevná látka je reaktivnější a vhodnější než hrubozrnná.

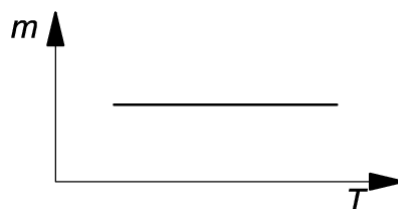
Teplotní program ovlivňuje tvar zlomů, čím menší gradient, tím budou strmější.

Pro termogravimetrickou křivku s co nejstrmějšími zlomy (jednotlivé jevy jsou oddělené) je nejvhodnější: teplotní program s malým gradientem, vzorek jemně nadrcený, vysušený a rovnoměrně rozložený v misce. [18,19, 20]

3.3 Příklady průběhů TG křivek

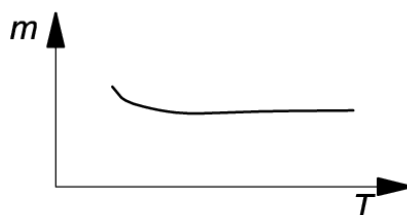
Na následujících obrázcích jsou znázorněny některé základní typy termogravimetrických křivek.

Na Obr. 3.3 je znázorněna TG křivka, ve které je hmotnost vzorku v průběhu analýzy konstantní. Zde buď nedochází k žádným jevům, nebo k takovým kdy se nemění hmotnost např. tání, polymerizace... Taková křivka vypovídá především o termické stabilitě v dané teplotní oblasti.



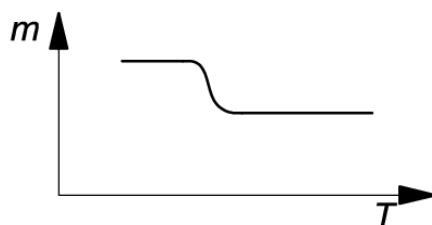
Obr. 3.3 TG křivka bez změny hmotnosti. [20]

Dalším typickým příkladem je, počáteční úbytek hmotnosti viz Obr. 3.4, který je způsoben sušením, nebo desorpcí. Taková křivka nemá z pohledu TG velký význam, protože vlhkost si můžeme snadno a přesně změřit na vlhkoměru. Je vhodnější před samotným TG měřením vzorek vysušit.



Obr. 3.4 TG křivka s počátečním sušením. [20]

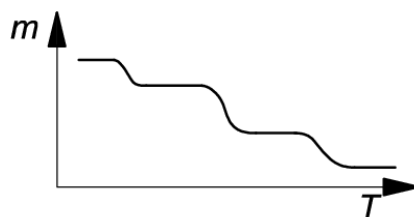
Obr. 3.4 znázorňuje příklad termického rozkladu, který probíhá v jednom kroku a je ohraničen dvěma platy. Ty reprezentují termicky stabilní látky - vzorek a koncový produkt. U dějů, charakterizovaných takovouto TG křivkou, můžeme sledovat jak jejich kinetiku tak porovnávat naměřené hodnoty s vypočtenými.



Obr. 3.5 TG křivka s jedním krokem. [20]

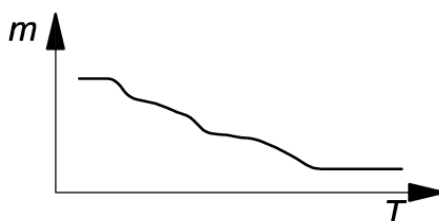
Na tomto obrázku viz Obr. 3.6, můžeme vidět termický rozklad, který probíhá ve více krocích. Výchozí, meziprodukt a koncový produkt jsou termicky stabilní a proto

jednotlivé zlomy odděleny platy. Na takovéto křivce jsme schopni změřit hmotnostní úbytky jednotlivých kroků.



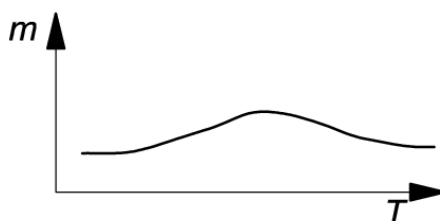
Obr. 3.6 TG křivka s více kroky. [20]

TG křivka na Obr. 3.7 je velice podobná předchozí, ale s tím rozdílem, že jednotlivé zlomy nejsou odděleny platy a nemůžeme rozpoznat začátek a konec. Proto nejsme schopni zjistit dílčí hmotnostní úbytky. V takovém případě je vhodné TG analýzu zopakovat s menším teplotním gradientem, tím se můžeme přiblížit křivce Obr. 3.6.



Obr. 3.7 TG křivka s více kroky bez plat. [20]

Jak bylo uvedeno v přecházející kapitole, můžeme sledovat i hmotnostní nárůst způsobený např. oxidací. Zde na Obr. 3.8 je uveden příklad, kdy nejdříve dojde k oxidaci a posléze vlivem vysokých teplot se vzorek opět rozpadne na výchozí prvky.

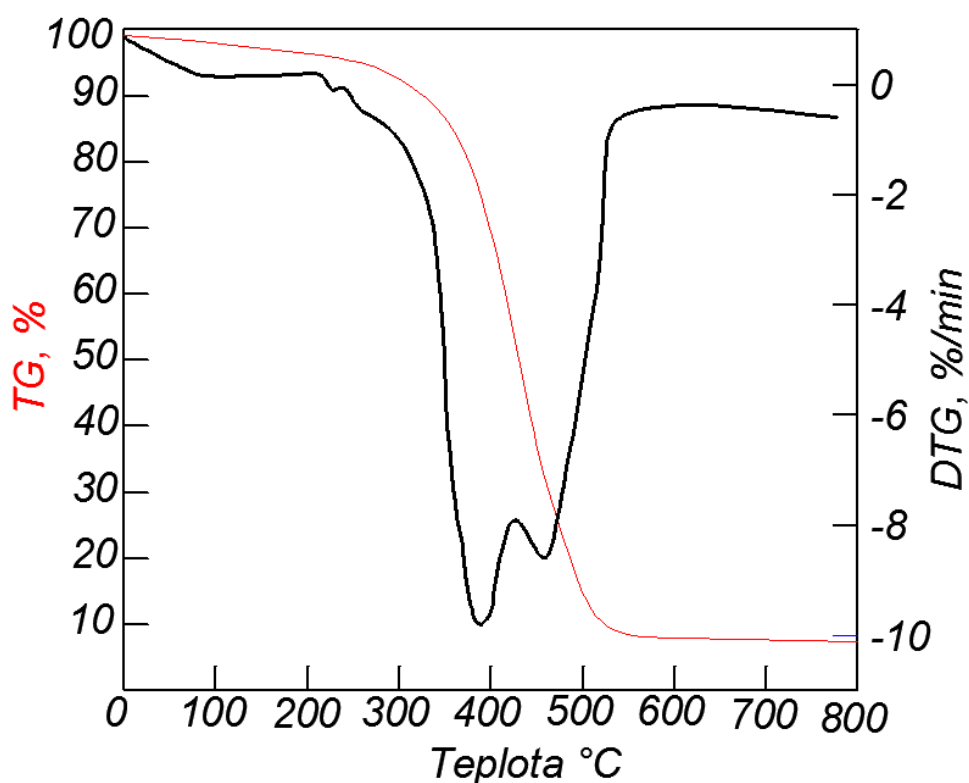


Obr. 3.8 TG křivka s hmotnostním nárůstem a úbytkem. [20]

3.4 Využití termogravimetrie při pyrolýze

Pomocí TG křivky jsme schopni lépe stanovit, kdy dochází k rozkladu pyrolyzovaného materiálu a jaké procesy probíhají. Díky tomu jsme schopni rozhodnout, při jaké teplotě můžeme ukončit pyrolýzu, v závislosti na požadavku na výtěžnost produktů. Tím ušetříme energii, kterou bychom musely vložit do procesu k dalšímu zvyšování, nebo udržování teploty vsázky a nepřipravíme se o energii uloženou v produktech.

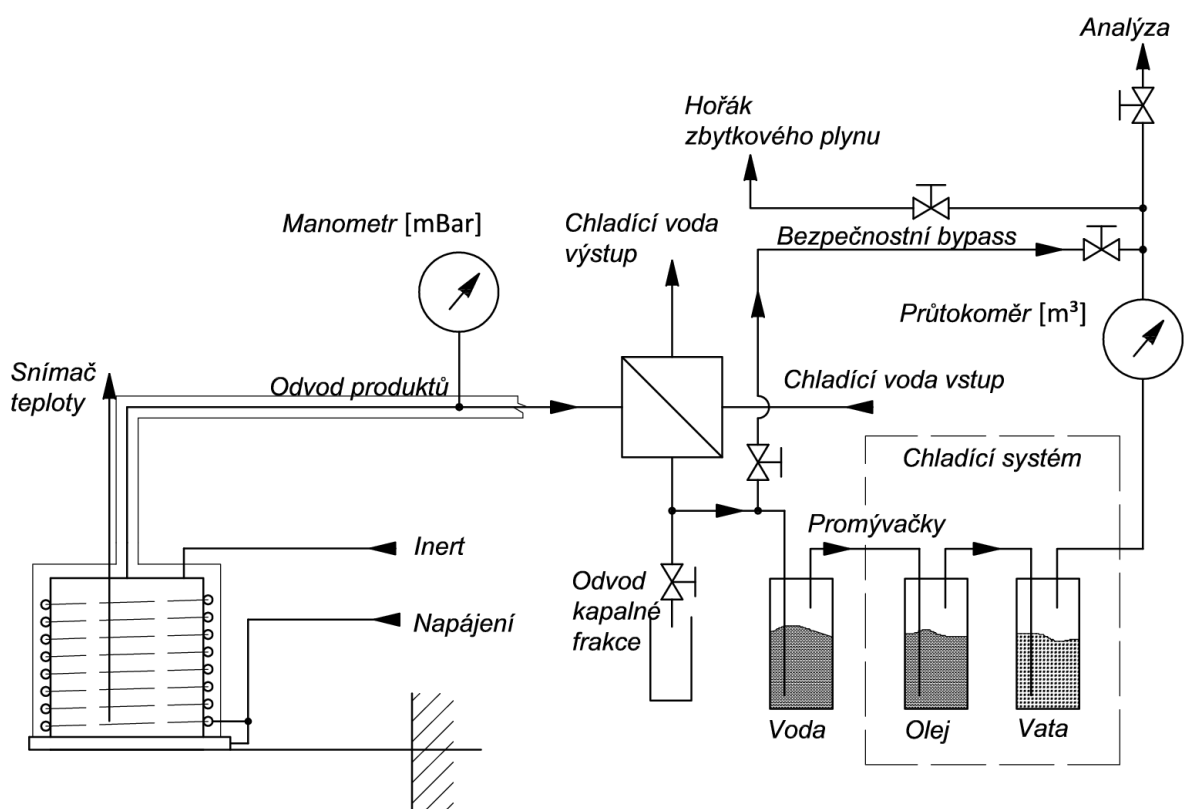
Na následujícím obrázku Obr. 3.9 můžeme vidět termogravimetrickou křivku rozkladu pneumatik. Na DTG křivce vidíme, přesněji začátky jednotlivých dějů, které zde probíhají. Z těchto dvou křivek můžeme konstatovat, že ohřev lze ukončit již při teplotě zhruba 550°C. [21]



Obr. 3.9 TG a DTG křivka rozkladu vzorku pneumatik. [21]

4. Pilotní pyrolýzní jednotka

Pilotní pyrolýzní jednotka, jejíž schéma je uvedeno na Obr. 4.1, slouží k potřebám výzkumu v oblasti pyrolýzního zpracování odpadních látek a umožňuje provádění experimentálních testů se vsázkou do hmotnosti 500 g. Výstupem prováděných testů je složení a množství: plynu, kapaliny a pevného zbytku. Jedná se o malý vsázkový typ reaktoru s možností provádět experimenty s procesní teplotou až do 900°C. Výhodou jednotky laboratorního měřítka je možnost provést více testů v kratším čase a s menšími náklady než ve velkých jednotkách např. Pyromatic 250.



Obr. 4.1 Stávající zapojení pilotní pyrolýzní jednotky

4.1 Popis experimentálního zařízení

Experimentální jednotku můžeme rozdělit do několika základních funkčních celků: reaktor, chladič produktů, čištění pyrolýzního plynu a jejich následná analýza. Vsázkový reaktor pojme od 100 g do 500 g (záleží na hustotě materiálu a granulometrii). Vsázka se vkládá do reaktoru kvůli snadnější manipulaci v ocelové vložce. Reaktor se skládá z víka a nádoby a je vytápěn z vnější strany dvěma elektrickými elementy. První je navinut na

válcovou plochu reaktoru, druhý je umístěn na dno. Oba vytápěcí elementy lze nezávisle regulovat a tím řídit teplotu procesu uvnitř reaktoru. Na víku reaktoru je připevněno potrubí pro odvod pyrolýzních produktů a přívod inertizačního plynu. Navíc je vybaveno jímkou pro termočlánek, který sleduje teplotu procesu. Poté produkty pokračují do chladiče, ten je připojen k reaktoru vyhřívaným potrubím. Jde o protiproudý trubkový výměník, kde chladicí médium (voda) je z vnější strany a uvnitř dochází k ochlazování plynu a kondenzaci kapaliny. Výměník je ve spodní části opatřen ventilem pro odvod kapalné frakce. Z chladiče pokračuje plynná frakce do zařízení pro čištění plynu. To je provedeno pomocí tří za sebou zapojených promývacích nádob. První je umístěna ve venkovním prostředí a naplněna vodou, která zachytí část pyrolýzní kapaliny, která nezkondenzovala v chladiči. Zbýlé dvě jsou umístěny v chladicím boxu, ve kterém je udržována konstantní teplota, která zaručí v kombinaci s průchodem plynu přes filtrační kapalinu odloučení i posledních zbytků pyrolýzní kapaliny. Náplň v druhé nádobě je minerální olej. Poslední promývačka je naplněna minerální vatou a slouží ke kontrole čistoty odcházejícího plynu. Po vyčištění plyn pokračuje do bubnového průtokoměru, který je osazen teploměrem a tlakoměrem abychom byly schopni zjistit jeho množství. Takto upravený plyn je pomocí potrubí veden k analýze. Přebytečný plyn je za bubnovým průtokoměrem odváděn na malý hořák. Prvky řízení a měření jsou připojeny přes PLC jednotku, která proces řídí. Data jsou poté vedena do PC, kde jsou v reálném čase zobrazovány aktuální provozní hodnoty a všechny procesní data zaznamenány za účelem vyhodnocení měření.

4.1.1 Vybavení analyzátorovny

V ředícím kříži se naředí plyn dle ředícího poměru tlakovým vzduchem, který je zbaven vlhkosti a mastnoty. Poté je směs vedena do procesních analyzátorů a plynového chromatografu. Použité analyzátory a druh analyzované látky jsou uvedeny v Tab. 4.1.

Tab. 4.1 Seznam typů analyzátorů.

Název analyzátoru	Typ	Analyzované látky
ULTRAMAT 6	Infračervený spektrometr	CH ₄ , CO, CO ₂
CALOMAT 6	Tepelně vodivostní detektor	H ₂
FIDAMAT 6	Plamenově-ionizační detektor	TOC
GC Master	Plynový chromatograf	C _x H _y

Pomocí těchto analyzátorů jsme schopni zjistit složení plynu, které můžeme použít pro stanovení jeho energetických vlastností, např. výhřevnost, spálené teplo, atd.....

4.2 Průběh test

Test se skládá z několika na sebe navazujících částí příprava testu, test – průběh pyrolýzy a vyhodnocení naměřených dat.

Příprava testu se skládá z kontroly mechanické a elektronické části, to znamená: kontrolu zaznamenávacího a měřicího systému, výměnu a navážení filtračních promývaček, kontrola průchodnosti a těsnosti celého zařízení a nahřátí jednotky na provozní teplotu. Poté je připravena samotná vsázka – navážení potřebného množství a popřípadě změření granulometrie, vlhkosti, atd.

Experiment začíná vložení vsázky s vložkou do vyhřátého reaktoru. Utáhneme víko reaktoru. Při vkládání a utahování je nutné intenzivně přivádět inertizační plyn do reaktoru, aby se vytlačil všechen vzduch (kyslík) z reaktoru. Poté začíná samotná pyrolýza materiálu. Vlivem teploty dochází k hmotnostnímu úbytku vsázky, ze které se začíná uvolňovat plynná a kapalná fáze. Ta je odváděna izolovaným potrubím do chladiče. Zde dochází ke kondenzaci části kapalné frakce, která je odváděna přes kulový kohout do nádoby. Dále je pyrolýzní plyn veden přes systém čištění do bubnového průtokoměru. Takto vyčištěný pokračuje buď na analýzu, kde je stanoveno jeho složení (analýza je zaměřena na CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , TOC a C_xH_y), nebo veden k hořáku pro přebytečný plyn. Ohřev reaktoru ukončíme, když se přestane vyvíjet plyn resp. dosáhneme námi stanovenou teplotu po určitý čas.

Samostatná část testu je sběr a vyhodnocení naměřených dat. Po skončení experimentu: odečteme množství plynu, zvážíme promývačky, nádobku na kapalinu a tuhý zbytek. Vzorke kapalinu a tuhé fáze jsou odebrány a po případě odeslány k analýze do specializované laboratoře.

5. Množnosti realizace měření hmotnostního úbytku

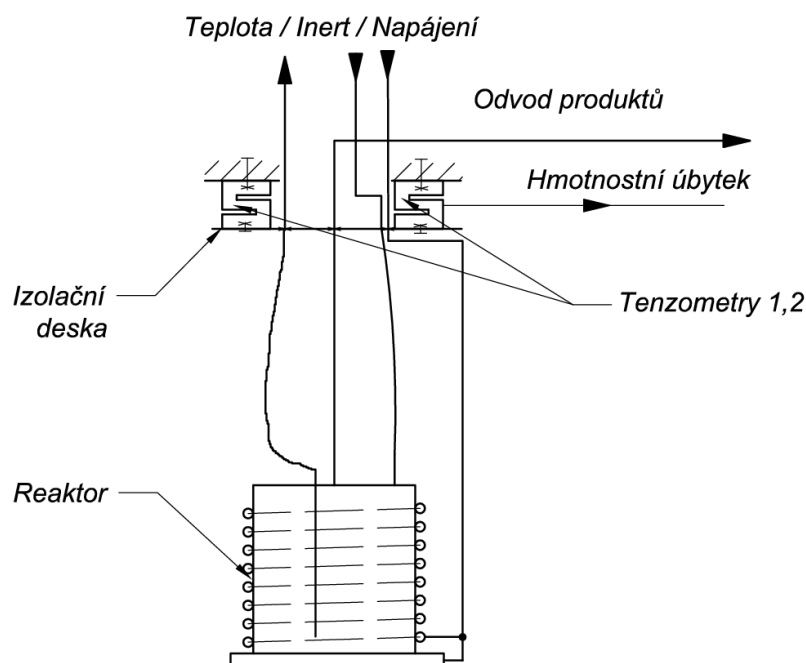
Navrhovaný systém bude vážit hmotnostní úbytek v závislosti na teplotě vsázky a reakčním čase ($m=f(K, t)$). Při návrhu systému měření byly stanoveny důležitá kritéria návrhu, jedná se o: přesnost měření, jeho opakovatelnost a cenu navrhovaného systému. Na základě těchto kritérií jsem se rozhodl při řešení problematiky vážení hmotnostního úbytku implementovat systém měření do stávající jednotky s co nejmenšími zásahy do stávající konstrukce.

Měření lze uskutečnit dvěma odlišnými metodami. Buď při jedné zkoušce, s jedním vzorkem a v jednom zařízení analyzujeme zároveň výsledné produkty (hmotnost jednotlivých frakcí, složení pyrolýzního plynu) a provádíme analýzu hmotnostního úbytku, nebo máme dvě různé zařízení a dva vzorky, zvlášť tedy provádíme pyrolýzu a zvlášť stanovujeme hmotnostní úbytek. Princip se dvěma zařízeními je technicky jednodušší, ale jedna zkouška bude trvat delší dobu. Vývoj teplot při pyrolýze a termogravimetrii nemusí být stejný a proto bychom se mohli snadněji dopustit chyby v měření.

Z těchto všech důvodů jsem se rozhodl pro řešení s kolíbkou viz. **Kap. 5.2**. Toto řešení, využívá po malých úpravách maximum z původního řešení hmotnostního úbytku, je jednoduché a realizace bude možná pouze s vybavením, které je na TCO. Cenu řešení nejvíce ovlivňuje cena použitých tenzometrů, ta se pohybuje okolo 1000 Kč za kus.

5.1 Systém se zavěšeným reaktorem

Nejjednodušší systém měření je zavěsit celý reaktor na tenzometry. Všechny potrubí, hadice a vodiče by byly připojeny k izolační desce, která přenáší síly na tenzometry. Hmotnost vsázky, reaktoru, vložky a potrubí je úměrná síle naměřené na tenzometrech viz Obr. 5.1

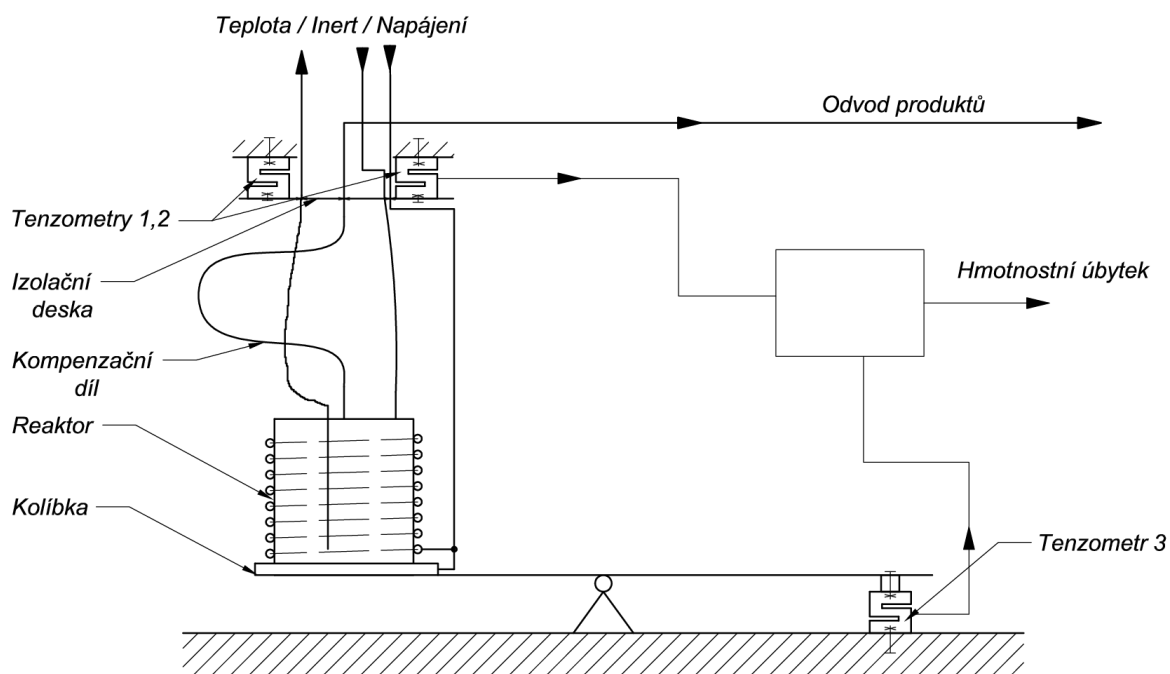


Obr. 5.1 Schéma měření hmotnostního úbytku se zavěšeným reaktorem

Výhoda tohoto řešení je v jednoduchosti. Nevýhoda je, že u současného zařízení by vznikl problém se zavíráním reaktoru na začátku testu. Proto bychom musely vybavit jednotku zvedacím zařízením. Tím by se reaktor zvedl k víku a po utažení všech šroubů zvedací zařízení spustily dolů, aby se zatížení přeneslo na horní tenzometry. Kmitání visícího reaktoru by také mohlo negativně ovlivnit měření. Kvůli velkému zatížení by izolační deska musel být vyrobena tak aby unesla celé zařízení a tím by více odváděla teplo.

5.2 Systém s kolíbkou

Navržený systém měření hmotnostního úbytku viz Obr. 4.3 je založen na měření pomocí trojice tenzometrů. Kvůli nutnosti odvodu plynných produktů, za velmi vysokých teplot, není možné reaktor pouze postavit na tenzometrickou váhu. Potrubí připojené k reaktoru pro odvod produktů by negativně ovlivňovalo měření. Kvůli vysoké teplotě, tlakům, nutnosti vysokého zdvihu při vkládání vsázky a požadované přesnosti měření nemůžeme použít kompenzátor např.: skelná tkanina, guma, vlnovec.



Obr. 5.2 Schéma měření hmotnostního úbytku.

Reaktor je položen na kolíbce. Její druhý konec je přes tenzometr 3 fixován k pevnému podkladu. Z reaktoru jsou produkty vyvedeny přes pružný kompenzační člen. Veškeré potrubí, hadice a vodiče jsou pevně připojeny k izolační desce. Ta je připevněna k tenzometrům 1 a 2, jejím úkol je zachytit všechny síly a převést je k tenzometrům a zároveň od nich tepelně odizolovat potrubí.

Nevýhody tohoto řešení jsou především v tom, že je složitější, než je tomu u systému se zavěšeným reaktorem.

6. Návrh systému měření

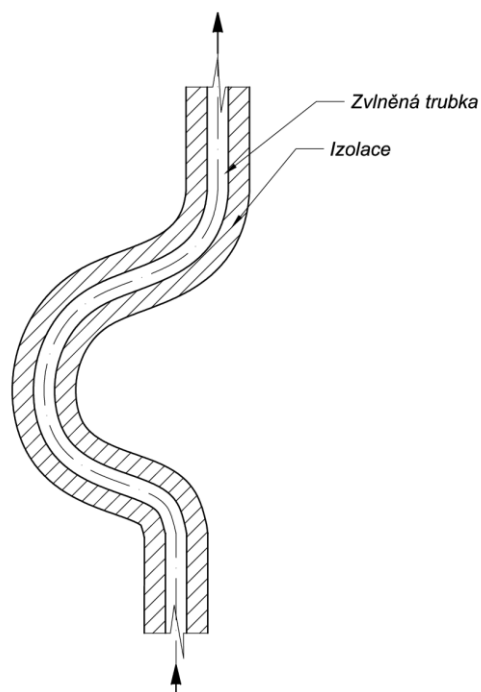
Pro pilotní jednotku je nejvhodnější řešení systém s kolíbkou. Toto řešení využívá již stávající prvky na pilotní jednotce a jeho implementace nebude nijak náročná. Skládá se ze tří základních prvků: kompenzačního členu, kolíbkou a trojce tenzometrů.

6.1. Návrh kompenzačního členu

Kompenzační člen musí odolat vysoké teplotě a být dostatečně pružný aby co nejméně ovlivňoval měření. Příliš tuhý by vyžadoval tenzometry T1 a T2 o větším rozsahu. Zároveň musí co nejméně předávat teplo do okolního prostředí. Pokud by se plynné produkty v kompenzačním členu příliš ochladily, mohly by začít kondenzovat a vytvořit tak nános čímž by došlo k zmenšení průtočného průřezu. Kdyby k tomuto docházelo, stačilo by pouze přidat dodatečně otopný pásek k potrubí. Dostatečný zdvih zajistí, aby byl zaručený bezproblémový přístup při plnění reaktoru vsázkou.

Ideálně by měl mít kompenzační člen tuhost nezávislou na teplotě $k = f(F, \Delta l)$. V takovém případě by stačilo pouze odečíst, vliv tuhosti na začátku měření. Pokud by její tuhost byla závislá i na teplotě $k = f(F, \Delta l, T)$, tato závislost by zjištěna pomocí měření a byla vždy stejná, tím bychom dokázali tento vliv eliminovat. Bohužel ani jednoho nejsme schopni docílit a proto musíme její vliv zjišťovat pomocí dvojce tenzometrů T1 a T2.

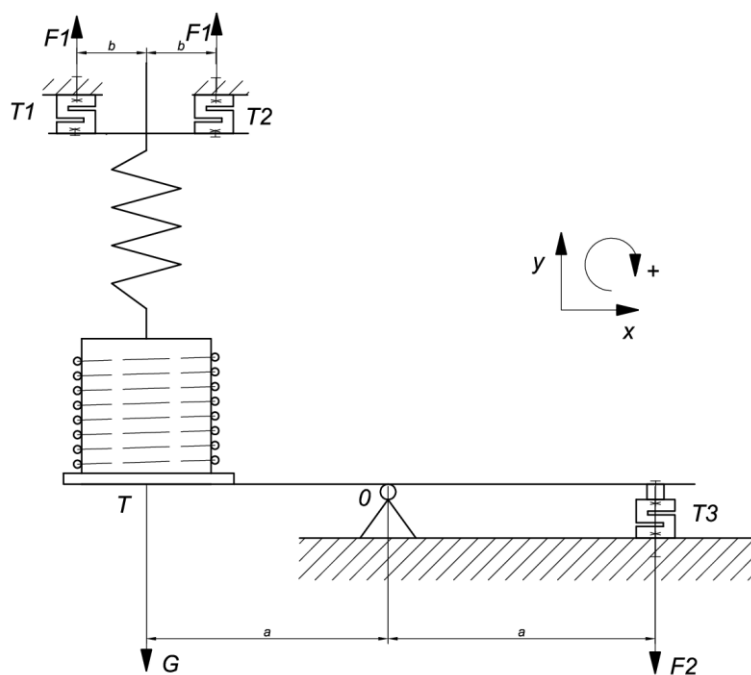
Z těchto všech důvodů jsem se rozhodl kompenzační člen realizovat z nerezové zvlněné trubky DN 16 ohnuté do smyčky. Tato trubka snese teplotu až 600 °C a tlak 2,2 MPa. Trubka bude připojena pomocí převlečených matic nalisovaných na koncích. Izolace bude provedena Sibrál – Fiberfrax tloušťky 25 mm její instalace bude realizována pomocí vhodného konstrukčního řešení. [24]



Obr. 6.1 Schéma kompenzačního členu

6.2. Silové poměry

Na Obr. 6.2, kde: $T1$, $T2$, $T3$ – tenzometry, F - síly zachycené tenzometry, G – tíha, jsou znázorněny síly působící na soustavu. Síly působící na jednu stranu ramene musí být stejně velké jako ty na jeho druhé straně. Díky stejné vzdálenosti od středu rotace všech sil působí stejně velké páce a .



Obr. 6.2 Silové poměry

Z těchto ideálních předpokladů vyplívá podle rovnováhy krouticích momentů rov. 1 že,

$$b = 0$$

$$\sum M_i 0 = 0 \Rightarrow 2aF_1 - aG + aF_2 = 0 \quad (1)$$

$$G = 2F_1 + F_2 \Rightarrow m_{(T)} = \frac{2F_1 + F_2}{g} \quad (2)$$

Síly F_1 a F_2 , změříme pomocí tenzometrů a získáme podle rov. 2 hmotnost v daném čase m_t , nebo při dané teplotě m_T . Takto získaná hmotnost obsahuje hmotnost reaktoru vložky atd. tyto vlivy odečteme viz. **Kap. 6.3**.

6.2 Skutečné silové poměry

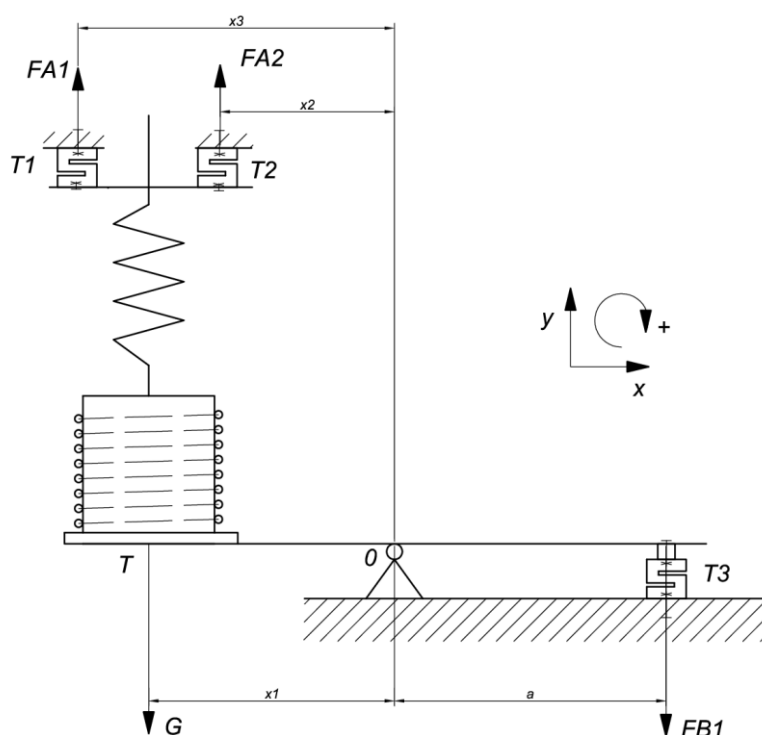
Z důvodu že, všechny síly nebudou působit na stejné páce a síly F_1 nebudou stejné, musíme rovnici 5.1 upravit podle Obr. 5.3. S toho vyplívá rov. 3 resp. rov. 4

$$G = \frac{x_3}{x_1} F_{1A} + \frac{x_2}{x_1} F_{2A} + \frac{a}{x_1} F_{1B} \quad (3)$$

$$x_1 \cong a ; x_2 \cong a ; x_3 \cong a$$

$$G = XF_{1A} + YF_{2A} + ZF_{1B} \quad (4)$$

$$X \cong 1 ; Y \cong 1 ; Z \cong 1$$



Obr. 6.3 Skutečné silové poměry

Z tohoto plyne, že hmotnost $m_{(T)}$ bude rovna rovnici 5.

$$m_{(T)} = \frac{XF_{1A} + YF_{2A} + ZF_{1B}}{g} \quad (5)$$

Velikost těchto parametrů (X, Y, Z), závisí na přesnosti montáže a výroby. Musíme získat pomocí několika experimentálních měření.

6.3 Výpočet hmotnostního úbytku

Výpočet hmotnostního úbytku můžeme realizovat dvěma odlišnými metodami. První způsob (absolutní) je stanovení hmotnostní zátěže jednotky bez vsázky m_s . m_s získáme vložením prázdné vložky do reaktoru, nebo při začátku testu odečteme od $m_{(T)}$ vsázku viz rov. 6. Při tomto způsobu bude hmotnostní úbytek $\Delta m_{(T)}$ roven podle rov. 7.

$$m_s = m_0 - m_v \quad (6)$$

$$\Delta m_{(T)} = m_0 - m_{(T)} - m_s \quad (7)$$

Kde: m_0 – Hmotnost v čase / teplotě na začátku měření

m_s – Hmotnost bez vsázky

$m_{(T)}$ – Hmotnost v čase t / teplotě T

m_v – Hmotnost vsázky

Druhý způsob (relativní) je že ekvivalent hmotnosti vsázky umístíme nad tenzometr T3 a vložíme vsázku s vložkou do reaktoru. Takto naměřené hodnoty na všech tenzometrech budeme považovat za rovna 0. Hmotnostní úbytek $\Delta m_{(T)}$ získáme přímo po dosažení do rovnice 5. bude pouze záporný.

Kvůli tomu že reaktor není pevně připevněn k ramenu, ale je pouze postaven, tak se během uzavírání může posunout a tím se změní rameno, na kterém působí síla G. Pevné připevnění reaktoru by mělo negativní vliv na ohřev. Proto po každém testu musíme rameno x_1 určit pomocí zvažení tuhého zbytku na konci viz rov. 8, která vychází z rov. 3.

$$x_1 = \frac{1}{g \cdot m_z} (x_3 F_{1A} + x_2 F_{2A} + a F_{1B}) \quad (8)$$

Kde: m_z – Hmotnost tuhého zbytku zvaženého na váze

F_{1A}, F_{2A}, F_{1B} – Síly zaznamenané tenzometry na konci měření před vyjmutím tuhého zbytku

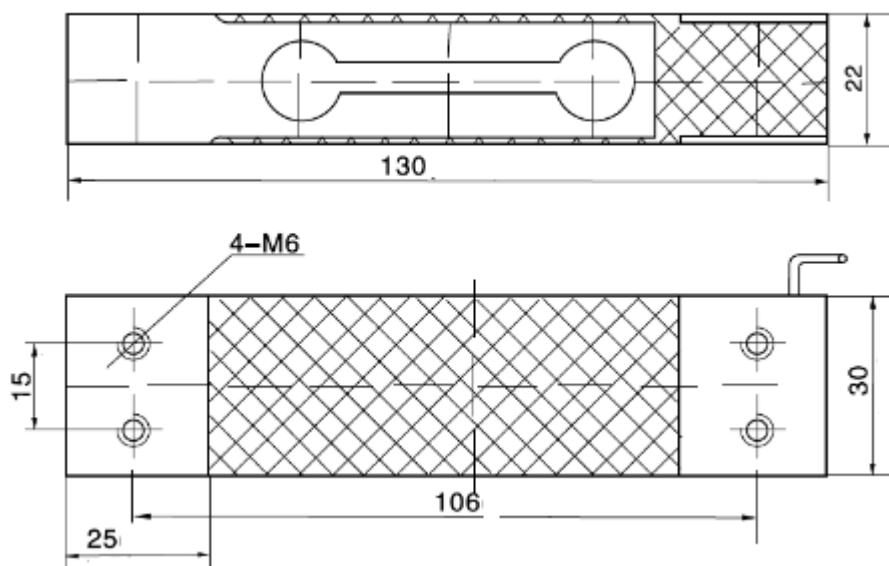
6.4 Volba měřicího rozsahu a tenzometrů

Volba měřicího rozsahu závisí na požadované přesnosti měření. Příliš velký rozsah by zvětšoval součtovou chybu (hystereze + nelinearita), která je závislá na jmenovitém rozsahu snímače ($<0,5\%$).

Celková hmotnost reaktoru, víka, vložky a vsázky bude zhruba 8 kg. Tato hmotnost bude minimálně působit na tenzometr T3. Proto volím s měřicí rozsah snímače 10 kg. Po konzultaci s firmou VTS Zlín s.r.o. volím typ L6D typové označení: L6D-C3-15kg-3B6

Pro měřicí rozsah tenzometrů T1 a T2 volím 5 kg typové označení: L6D-C3-5kg-3B6

Oba typy snímačů jsou rozměrově shodné viz Obr. 6.4 a namáhány jako vetknutý nosník na ohyb, jehož jedna část je připevněna k pevnému rámu a druhá ke kompenzačnímu členu po případě ke kolíbce. [22,23]



Obr. 6.4 Tenzometrický snímač L6D [22]

6.5 Kalibrace

Před prvním testem je nutné stanovit parametry X, Y a Z. Tuto kalibraci můžeme provést následujícím způsobem. Do vložky dáme suchý písek o známé hmotnosti a spustíme test. Poté zaznamenáme hodnoty na tenzometrech T1, T2 a T3, změníme hmotnost navážky (písku) toto opakujeme celkem třikrát. Z těchto měření jsme schopni zjistit parametry pomocí rovnice 4. Postup výpočtu je naznačen rovnicí 9. Správnost výpočtu zkontrolujeme

dalším kontrolním testem: odpaření vody, pyrolýzou materiálu se známou termogravimetrickou křivkou, nebo pomocí obměněné rovnice 8 pro jiné ramena.

$$\left(\begin{array}{ccc|c} F_{1A1} & F_{2A1} & F_{1B1} & G_1 \\ F_{1A2} & F_{2A2} & F_{1B2} & G_2 \\ F_{1A3} & F_{2A3} & F_{1B3} & G_3 \end{array} \right) \Rightarrow (X; Y; Z) \quad (9)$$

Kde: F_{1A1} – Síla F_{1A} při navážce G_1

F_{2A2} – Síla F_{2A} při navážce $G_2 \dots$

7. Ekonomické zhodnocení

Díky přesnějšímu stanovení doby trvání pyrolýzy pro daný druh vstupního materiálu jsme schopni ušetřit zemní plyn při provozu velké jednotky. Ta spotřebuje při plném výkonu zhruba 640 kW, to ceně zhruba 1,46 Kč/kWh znamená, že hodina provozu hořáků (pouze cena plynu) je 934 Kč/h. Celková cena provozu jednotky je 50 000 Kč/h. Pokud bychom optimalizovaly dobu setrvání, např. z průměrných 50 min na 45 min, úspora pouze za plyn bude zhruba 80 Kč, za celou jednotku pak 4 181 Kč.

Ekonomické hledisko navrhované koncepce je jedna z důležitých parametrů. V porovnání s cenou temogravimetru, která se pohybuje okolo 600 000 až 1000 000 Kč, je cena uvažovaného řešení zanedbatelná. V Tab. 7.1 je uvedena předpokládá cena realizace tohoto systému. Tato cena ovšem nezahrnuje např. PC software pro zpracování signálů z tenzometrů, ten bude navrhnout až po zkušebním provozu jednotky. Pro zkušební provoz bude zdroj napájení pro tenzometry vypůjčen, PC systém bude nahrazen dataloggerem a data z něj, budou zpracovány pomocí programu Microsoft Excel. [25,26]

Tab. 7.1 Předpokládaná cena realizace zařízení.

	Cena za kus [Kč/KS]	Počet kusů [KS]	Celková cena [Kč]
Tenzometr 6 kg	1118,04	2	2236,08
Tenzometr 10 kg	228,6	1	228,6
Hutní materiál	—	—	~300
Spojovací materiál a šroubení	—	—	~300
Nerezová zvlněná trubka DN 16	223,85	3	671,55
Laboratorní zdroj napájení 5-12 V	2500	1	~ 2500
Celková cena			~5640,23

Vzhledem k tomu že celkový rozpočet na realizaci celého systému vážení by stanoven na 15 000 Kč, můžeme říci, že jej nepřekročíme a to i s úpravou stávajícího PC softwaru.

8. Závěr

Do budoucna se počítá s množstvím testů na jednotce PYROMATIC 250, proto je důležité, aby jsme byli schopni zjistit základní procesní parametry daného materiálu před jeho zpracováním na velké jednotce. K tomu nám složí pilotní jednotka. Díky přesnějšímu stanovení doby trvání procesu v závislosti na výtěžnosti jednotlivých frakcí navíc můžeme ušetřit na provozu celé jednotky, který je velice nákladný.

Pokud budeme používat pilotní jednotku i k derivační termogravimetrické analýze musíme navíc pomocí řady měření stanovit, jakou rychlostí se ochladí a následně zahřeje při vložení prázdné vložky do reaktoru. Tyto měření provádíme kvůli tomu, že rychlost ohřevu v jednotce není lineární ($T = f(t)$), ale spíše se podobá parabole a její vliv na DTG křivku vzorku následně graficky odečteme. Na základě DTG křivky budeme schopni např. zjistit kolik energie jsme navíc vložili do jednotky, oproti prázdnému reaktoru, aby se vsázka rozložila na výsledné produkty, a jaké děje se uvnitř reaktoru realizují (odpařování, kondenzace...).

Kdyby docházelo, k velké kondenzaci produktů v kompenzačním členu, můžeme ho případně zkrátit, nebo jinak upravit jeho tvar a izolaci, tak aby lépe vyhovoval provozním podmínkám. Nejlepším řešením je celou trasu od reaktoru až po chladič vytápět pomocí odporových otopných pásků, což bude také v budoucnu realizováno spolu s konstrukční úpravou malé jednotky.

Dále je uvažováno s vhodnou úpravou současného programu zaznamenávající naměřené veličiny, aby bylo možné zpracovávat nové data z jednotky v PC, protože při zkušebním provozu bude používán pouze stávající systém a datalogger.

V současné době dochází k realizaci měření hmotnostního úbytku, po ověření funkce bude v nejbližší době podána přihláška o zápis užitného vzoru do rejstříku Úřadu průmyslového vlastnictví.

9. Použitá literatura

- [1] Spalovny odpadu – odpad jako palivo. *TZB-info* [online]. [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://energetika.tzb-info.cz/energie-z-odpadu/11897-spalovny-odpadu-odpad-jako-palivo>
- [2] Kolik států má zákaz skládkování a jak jsou vysoké poplatky v Evropě? *Česká asociace odpadového hospodářství* [online]. 2016 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://www.caoh.cz/odborne-clanky-a-aktuality/kolik-statu-ma-zakaz-skladkovani-a-jak-jsou-vysoke-poplatky-v-evrope.html>
- [3] Zákon č. 185/2001 Sb., Zákon o odpadech a o změně některých dalších zákonů (Zákon o odpadech).
- [4] 4. Pyrolýza. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Pyrolyza>
- [5] Pyrolysis. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrolysis>
- [6] Fast pyrolysis. In: *BTG Biomass Technology Group BV* [online]. 2010 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <http://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/fast-pyrolysis>
- [7] BASU, Prabir. Biomass Gasification & Pyrolysis: Practical Design and Theory. Burlington (USA): Academic Press, 2010, 365 s. ISBN 978-0-12-374988-8.
- [8] SASSMANOVÁ, Veronika. *Možnosti využití pyrolýzního procesu v oblasti zpracování vybraných druhů materiálů na jednotce Pyromatic*. Ostrava, 2014. DISERTAČNÍ PRÁCE. VŠB-TUO. Vedoucí práce Jiří BILÍK.

- [9] STUPAVSKÝ, Vladimír. Výroba „super-pelet“ metodou torrefakce. In: *Tzb-info* [online]. 2012 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <http://oze.tzb-info.cz/peletky/8655-vyroba-super-pelet-metodou-torrefakce>
- [10] SMRČKA, Zbyněk. Od uhlí k ropě: Historie a současnost rafinérie v Litvínově. Most: ČESKÁ RAFINÉRSKÁ, a. s., 2011.
- [11] Barbotti, S. M., Mohamed, T. J. Optimatization of pyrolysis conductions of scrap tires under inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004.
- [12] Di BLASI, C. *Modeling chemical and physical processes of wood and*. Neapol : Dipartimento di Ingegneria Chimica, Universita` degli Studi di Napol, 2007.
- [13] Fischer-Tropschova syntéza. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropschova_synt%C3%A9za
- [14] Fischer–Tropsch process. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Fischer–Tropsch_process
- [15] Charcoal. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Charcoal>
- [16] *Termická analýza – termogravimetrie (TGA)* [online]. In: . [cit. 2016-01-30]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
- [17] Thermogravimetric analysis. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-01-30]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis

- [18] KLOUŽKOVÁ, ZEMENOVÁ, KLOUŽEK a PABST. *Termická analýza*. Praha: VŠCHT, 2012.
- [19] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza*. Olomouc, 2011. UPO.
- [20] Michael E. Brown. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications* (2nd edition). Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, Netherlands (2001).
- [21] BÍLSKÁ, Zuzana. *Využití termogravimetrie při studiu pyrolýzy*. Ostrava, 2009. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Zuzana Mikulová.
- [22] Produktový list Type L6D Load Cell. *Zemiceurope* [online]. 2015 [cit. 2016-01-23]. Dostupné z: http://www.zemiceurope.com/media/Documentation/L6D_Datasheet.pdf
- [23] Snímače | VTS Zlín. *VTS Zlín* [online]. [cit. 2016-01-23]. Dostupné z: <http://www.vtsz.cz/snimace.php>
- [24] Produktový list Nerezové trubky zvlněné. *Würth, spol. s r.o.* [online]. 2015 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <https://kat.wuerth.cz/katalog/hadice-flexi-1-2-0886000051090-20/>
- [25] Zpráva MPO: *Výzkum a vývoj modulové pyrolýzní jednotky pro zpracování vybrané složky odpadu a bioodpadu-2A-3TP1/052*, Etapa č.5
- [26] Současná cena kubíku (m³) a kWh zemního plynu. *Ceny energie* [online]. 2016 [cit. 2016-05-12]. Dostupné z: <http://www.cenyenergie.cz/soucasna-cena-kubiku-m3-a-kwh-zemniho-plynu/#/promo-ele>
- [27] *VsechnyZakazky.cz: Termogravimetr* [online]. [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <http://www.vsechnyzakazky.cz/zakazka/detail/1193784/Termogravimetr>

10. Seznam obrázků a grafů

Obr. 2.1 Dekompozice celulózy během pyrolýzního procesu.	10
Obr. 3.1 Schéma termogravimetru	18
Obr. 3.2 Termogravimetrická křivka se dvěma zlomy.	19
Obr. 3.3 TG křivka bez změny hmotnosti.....	20
Obr. 3.4 TG křivka s počátečním sušením.....	21
Obr. 3.5 TG křivka s jedním krokem.....	21
Obr. 3.6 TG křivka s více kroky.	21
Obr. 3.7 TG křivka s více kroky bez plat.....	22
Obr. 3.8 TG křivka s hmotnostním nárůstem a úbytkem.....	22
Obr. 3.9 TG a DTG křivka rozkladu vzorku pneumatik.	23
Obr. 4.1 Stávající zapojení pilotní pyrolýzní jednotky	25
Obr. 5.1 Schéma měření hmotnostního úbytku se zavěšeným reaktorem	29
Obr. 5.2 Schéma měření hmotnostního úbytku.	30
Obr. 6.1 Schéma kompenzačního členu.....	32
Obr. 6.2 Silové poměry:.....	32
Obr. 6.3 Skutečné silové poměry	32
Obr. 6.4 Tenzometrický snímač L6D	34

11. Seznam tabulek

Tab. 2.1 Porovnání některých vlastností paliv (torefikované a dřevěné pelety, uhlí).....	11
Tab. 2.2 Seznam pyrolýzních jednotek ve světě.	12
Tab. 4.1 Seznam typů analyzátorů.	25
Tab. 7.1 Předpokládaná cena realizace zařízení.....	35

12. Seznam příloh

Příloha A

Výkresová dokumentace	Svorka pro trubku	A4
Výkresová dokumentace	Horní uchycení sestava	A3
Výkresová dokumentace	Horní uchycení svařenec	A4
Výkresová dokumentace	Uchycení tenzometru svařenec	A3
Výkresová dokumentace	Dolní uchycení svařenec	A4
Výkresová dokumentace	Horní uchycení sestava / kusovník	A4
Výkresová dokumentace	Sestava Měření hmotnostního úbytku	A2

Příloha B

Produktový list Tenzometru Type L6D Load Cell. *Zemiceurope*